

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25974

(43) 公開日 平成11年(1999)1月29日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	P I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04 1 0 1 Z
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 D
10/40		10/40 A
		Z
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-175562

(22) 出願日 平成9年(1997)7月1日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 伊藤 真典

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72) 発明者 鈴木 貞志

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

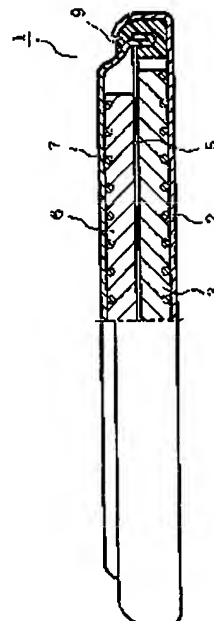
(74) 代理人 弁理士 尾股 行雄

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料を負極に用い、リチウムと遷移金属との複合酸化物を正極に用い、有機溶媒に電解質を溶解した非水電解液を用いたリチウム二次電池において、低温における放電容量を改善する。

【解決手段】 負極3を構成する炭素材料として、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が200オングストローム以上である第1の黒鉛と、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が150オングストローム以下である第2の黒鉛とを組み合わせる。これにより、高い電流密度での充放電が可能となる。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平11-25974

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料を負極(3)に用い、リチウムと遷移金属との複合酸化物を正極(6)に用い、有機溶媒に電解質を溶解した非水電解液を用いたリチウム二次電池(1)において、

前記負極を構成する炭素材料として、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が200オングストローム以上である第1の黒鉛と、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が150オングストローム以下である第2の黒鉛とを組み合わせ用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 負極(3)を構成する炭素材料中に占める第2の黒鉛の重量比を30～70%としたことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 非水電解液の有機溶媒として、環状カーボネートと低粘度溶媒との混合物を用いたことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 非水電解液の有機溶媒を構成する環状カーボネートとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを組み合わせ用いたことを特徴とする請求項3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 非水電解液の有機溶媒を構成する環状カーボネートとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを体積比2:1～1:5で、かつこれらの合計が非水電解液の20～80体積%となるように組み合わせ用いたことを特徴とする請求項3に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料を負極に用い、リチウムと遷移金属との複合酸化物を正極に用い、有機溶媒に電解質を溶解した非水電解液を用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、放電容量が大きく、高電圧、高エネルギー密度であることから、現在は炭素とリチウムイオンの層間化合物形成を利用して炭素を負極活性物質として使用したリチウム二次電池の研究も増加しており、実用化も進んでいる。ポータブル電源をはじめ電気自動車や電力保存用電源などさらに高いエネルギー密度を目指して開発が進められている。

【0003】 しかし、この電池も負極において、層間化合物内に吸蔵されうるリチウムイオンが放出されない不可逆容量が存在するため、容量利用効率の低下を招いている。従って、エネルギー密度の向上の要求に対し、負極の改善としては、単位重量あたりの電気容量(mAh/g)が大きく、またリチウムの電気化学的な不可逆容

2

量が小さな炭素材料を選択する必要がある。

【0004】 このような条件を満たす負極炭素材料として、ある種の熱分解炭素、炭素繊維、コークス、ガラス状炭素、天然黒鉛、土状黒鉛など様々な炭素材料が検討されている。これらの中でも結晶化がある程度以上に発達した黒鉛は、単位重量あたりの電気容量も大きい。

【0005】 一方、不可逆容量は非水電解液の種類によっても異なり、炭素材料に非水電解液との反応性が高いと不可逆容量が大きくなる。この種の電池に用いられる非水電解液としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを組み合わせ用いられる。この混合溶媒は高いイオン導電率を示し、負極の充放電可逆性が良好である。しかし、従来から用いられている高誘電率溶媒の一つであるプロピレンカーボネート(以下「PC」と略記する。)は、反応性が高く充電過程において黒鉛表面で分解するため、高誘電率溶媒としてPCに代えてエチレンカーボネート(以下「EC」と略記する。)を用いた非水電解液系を用いるのが通常であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、高誘電率溶媒としてECのみを用いた場合、高温における放電特性は満足できるものの、低温(特に0℃以下)において、放電容量は常温と比較して極端に低くなり、高い電流密度での放電は不可能になってしまう。これは低温時にECの粘性が増すためであると考えられる。

【0007】 本発明は、上記事情に鑑み、負極に黒鉛を用いた場合でも、室温のみならず低温においても大きな放電容量が得られ、かつ高い電流密度での充放電を可能とするリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料を負極(3)に用い、リチウムと遷移金属との複合酸化物を正極(6)に用い、有機溶媒に電解質を溶解した非水電解液を用いたリチウム二次電池(1)において、前記負極を構成する炭素材料として、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が200オングストローム以上である第1の黒鉛と、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が150オングストローム以下である第2の黒鉛とを組み合わせ用いて構成される。

【0009】 ここで、第1の黒鉛の $L_c(112)$ を200オングストローム以上に限定したのは、これが200オングストローム未満だと、PCとの反応性が高く、充電過程で発生する不可逆容量が大きくなるからである。

【0010】 また、非水電解液の電解質としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCl$ など公知のものを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】 また本発明は、上記負極(3)を構成する

(3)

特開平11-25974

3

炭素材料中に占める第2の黒鉛の重量比を30~70%として構成される。

【0012】また本発明は、上記非水電解液の有機溶媒として、環状カーボネートと低粘度溶媒との混合物を用いて構成される。

【0013】ここで、低粘度溶媒としては、特に限定するものではないが、具体的にはジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、γ-ブチrolakton、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等が挙げられる。

【0014】また本発明は、上記非水電解液の有機溶媒を構成する環状カーボネートとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを組み合わせて用いて構成される。

【0015】さらに本発明は、上記非水電解液の有機溶媒を構成する環状カーボネートとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを体積比2:1~1:5で、かつこれらの合計が非水電解液の20~80体積%となるように組み合わせて用いて構成される。

【0016】ここで、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの体積比を2:1~1:5に限定したのは次の理由による。すなわち、ECの含有体積比がこれより高くなると、低温で得られる放電容量が極端に低くなり、逆にPCの含有体積比がこれより高くなると、黒鉛とPCとの反応性が高まり、初期充電過程での不可逆容量が増加して電池容量が低下するからである。

【0017】一方、ECとPCの合計を非水電解液の20~80体積%に限定したのは、これら合計が20体積%未満または80体積%超の場合、常温での放電容量が低下するためである。

【0018】なお、括弧内の番号等は図面における対応する要素を表す便宜的なものであり、従って、本発明は図面上の記載に限定拘束されるものではない。このことは「特許請求の範囲」の欄についても同様である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基ついて説明する。

【0020】図1は本発明に係るリチウム二次電池の一実施形態を示す半断面図である。

【0021】本発明に係るコイン形のリチウム二次電池1は、図1に示すように、負極ケース2を有しており、負極ケース2上には負極3が圧着されている。負極3上にはセパレータ5を介して正極6が設置されており、この正極6はリチウムと遷移金属との複合酸化物から構成されている。また、正極6上には正極端子7が設置されており、正極端子7の周縁部と負極ケース2の周縁部との間には絶縁ガスケット9が介挿されている。さらに、負極ケース2内には、有機溶媒に電解質を溶解した非水電解液が注入されている。

4

【0022】ここで、負極3はリチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料から構成されており、この炭素材料は、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が200オングストローム以上である第1の黒鉛と、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が150オングストローム以下である第2の黒鉛とを3:7~7:3の重量比で組み合わせたものである。なお、このc軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ は、日本学術振興会117委員会が定めた方法に従って、X線広角回折法により、 $2\theta/\theta=83^\circ$ 付近に出現する(112)面に相当するピークから求めることができる。

【0023】また、非水電解液の有機溶媒は環状カーボネートと低粘度溶媒との混合物であり、この環状カーボネートは、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを体積比2:1~1:5で、かつこれらの合計が非水電解液の20~80体積%となるように組み合わせたものである。

【0024】本発明に係るリチウム二次電池1は以上のような構成を有するので、常温のみならず低温においても大きな放電容量が得られるとともに、高い電流密度での充放電が可能となる。すなわち、負極3を構成する炭素材料として、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が200オングストローム以上である第1の黒鉛を用いたので、常温での大きな放電容量が得ることができるばかりか、環状カーボネートであるPCを含む非水電解液の使用が可能となることから、低温におけるリチウム二次電池1の放電容量を改善することができる。また、負極3を構成する炭素材料として、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(112)$ が150オングストローム以下である第2の黒鉛を用いたので、高電流密度での充放電特性を改善することが可能となる。

【0025】なお、上述の実施形態においてはコイン形のリチウム二次電池1について説明したが、リチウム二次電池1の形状はこれに限らず、巻回式のリチウム二次電池(図示せず)に本発明を適用することも可能である。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0027】まず、X線広角回折法により、(112)面に相当する $2\theta/\theta=83^\circ$ 付近のピークから結晶子の大きさ $L(112)$ をさまざまな黒鉛に対して算出し、それをc軸方向に換算したものを $L_c(112)$ とした。算出方法は、日本学術振興会117委員会が定めた方法に従って行った。

【0028】また、各々の黒鉛について、リチウムの可逆容量を以下のようにして測定した。まず、黒鉛にバインダーとなるポリテトラフルオロエチレンを3重量部相当添加して混練、造粒した後、40mgを秤量し、円筒形ペレットを作製した。このペレットを150℃で5時間程度減圧乾燥した後、ニッケルメッシュに圧着した。

(4)

特開平11-25974

5

【0029】1MのLiPF<sub>6</sub>を溶解させたECとジエチルカーボネート（以下「DEC」と略記する。）の体積比が1：1で混合されている混合溶媒（1M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC）を非水電解液として、直径20mm、高さ1.6mmのコイン形のリチウム二次電池を組み立てた。

【0030】このリチウム二次電池について、0.5mAの低電流で、充電終止電圧5mV、放電終止電圧1.0Vとして充放電を行った。なお、ここで記述したリチウム二次電池の充電とは、黒鉛にリチウムが吸蔵される反応を示しており、放電とは、黒鉛に吸蔵されているリチウムが放出される反応を示している。また、1MのLiPF<sub>6</sub>/EC+DECのEC体積で半分をPCで置き\*

6

\*換えたPCとECとDECの体積比が1：1：2で混合されている混合溶媒（1M-LiPF<sub>6</sub>/PC+EC+2DEC）を用いること以外は同様なコイン形のリチウム二次電池も作製し、同様に充放電を行った。多数の黒鉛を調べた結果、代表的な黒鉛をLc（112）を基準に選び、Lc（112）が58オングストロームの黒鉛を黒鉛（い）、以下Lc（112）が96、150、168、200、251、297、350オングストロームの黒鉛をそれぞれ黒鉛（ろ）、黒鉛（は）、黒鉛（に）、黒鉛（ほ）、黒鉛（へ）、黒鉛（と）、黒鉛（ち）とした。これらの結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

	Lc (112)	1M LiPF <sub>6</sub> /EC+DEC		1M LiPF <sub>6</sub> /PC+EC+2DEC		初期効率減少
		初期効率	初期放電容量	初期効率	初期放電容量	
黒鉛（い）	58	82	310	48	272	34
黒鉛（ろ）	96	78	324	52	294	26
黒鉛（は）	150	70	333	40	313	30
黒鉛（に）	168	71	344	49	314	22
黒鉛（ほ）	200	74	348	55	350	9
黒鉛（へ）	251	74	353	73	350	1
黒鉛（と）	297	79	350	74	349	5
黒鉛（ち）	350	73	342	69	340	4

【0032】一般的にPCが含有されている非水電解液においては、負極に黒鉛を使用するとPCを含有していない非水電解液と比較して、第1サイクルで発生する初期不可逆容量が増加し、初期充放電効率は低下する。

【0033】しかし、表1より、Lc（112）が200オングストローム以上の黒鉛では、1MのLiPF<sub>6</sub>/EC+DECの場合と、1MのLiPF<sub>6</sub>/PC+EC+2DECを用いた場合とで初期効率の差および放電容量の差が小さいことがわかる。

【0034】なお、本発明例では低粘度溶媒としてDECを例にしているが、DEC以外の低粘度溶媒（ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、γ-ブチラクトン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカ※

※ーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート）でも同様な傾向であることを確認した。

【0035】次に、これらの黒鉛（い）と黒鉛（ろ）、黒鉛（い）と黒鉛（は）というように黒鉛（と）と黒鉛（ち）まで1：1の割合で混ぜ合わせた。なお、黒鉛（A）Lc（112）>黒鉛（B）Lc（112）とした。この混ぜ合わせた炭素材料を非水電解液を1M-LiPF<sub>6</sub>/PC+EC+2DECを用いて同様なリチウム二次電池も作製し、同様に充放電を行った。その充放電の初期効率の結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

黒鉛 (A) Lc (112) \ 黒鉛 (B) Lc (112)	58	96	150	168	200	251	297
58							
96	×						
150	×	×					
168	×	×	△				
200	○	○	○	○			
251	○	○	○	○	○		
297	○	○	○	○	○	○	
350	○	○	○	○	○	○	○

初期充放電効率：○：70%以上、△：60%以上70%未満、×：60%未満

【0037】一方の黒鉛（A）のLc（112）が200オングストローム未満の場合でも初期効率が70%以上得られることが確認された。

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開平11-25974

7

8

【0038】次に、初期充放電効率が70%以上の材料において、高密度電流における充電特性を測定した。0.5mAの低電流で、充電終止電圧5mV、放電終止電圧1.0Vとして充放電を行った放電容量を100%として、充電は同様に行い、放電電流を2.0mAの低電流で行った放電容量との比較を行った。その結果を表\*

\*3に示す。その結果、Lc(112)が150オングストローム以下の黒鉛(B)との組合せは、高密度電流による放電においても80%以上の容量を放電することができることがわかった。

【0039】

【表3】

黒鉛(B) Lc(112) \ 炭素(B) Lc(112)	58	96	150	166	200	251	297
200	○	○	○	△			
251	○	○	○	△	×		
297	○	○	○	×	×	×	
350	○	○	○	×	×	×	×

高密度電流放電特性：○：80%以上、△：70%以上80%未満、×：70%未満

【0040】今度は黒鉛(へ)、Lc(112)=251と黒鉛(ろ)、Lc(112)=96の配合比を重量比で10:90から10%刻みに90:10の比率で配合し、この混ぜ合わせた炭素材料を非水電解液を1M-LiPF<sub>6</sub>/PC+EC+2DECを用いて同様なコイ※

※N形のリチウム二次電池も作製し、同様に充放電を行った。その充放電特性の結果を表4に示す。

【0041】

【表4】

黒鉛(へ) Lc(112)=251 / 黒鉛(ろ) Lc(112)=96	放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率	高密度電流放電効率
90/10	360	73	63
80/20	362	73	66
70/30	362	75	80
60/40	363	74	82
50/50	368	75	83
40/60	366	74	83
30/70	358	72	84
20/80	342	64	84
10/90	330	65	88

【0042】これらの結果から、初期充放電効率もよく、高密度放電効率もよい配合比は、黒鉛(B)の重量比が30%以上70%以下となる。

【0043】次いで、PCとECの割合を変えた6種類の非水電解液を注入して、その充放電容量の違いを調べた。室温で、第1サイクルの充電は充電電流40mAの低電流で4.1Vまで充電し、充電容量C1(mAh)を次に放電電流400mAの低電流で電池電圧が

3.0Vまで放電し、放電容量D1(mAh)を得た。その後充放電を10サイクルさせた後、第10サイクル目の放電容量D10(mAh)を調べ、第11サイクル目の充電を室温で行い、放電では-10℃の環境下で行い、その放電容量D1(mAh)も調べた。その仕様および充放電結果を表5に示す。

【0044】

【表5】

BEST AVAILABLE COPY

(6)

特開平11-25974

9

10

No.	電 解 液	C1 (mAh)	D1 (mAh)	D14 (mAh)	D11 (mAh)
1	1M-LiPF <sub>6</sub> /EC+DEC	517	420	415	130
2	1M-LiPF <sub>6</sub> /3EC+PC+4DEC	512	417	410	180
3	1M-LiPF <sub>6</sub> /2EC+PC+3DEC	520	414	408	266
4	1M-LiPF <sub>6</sub> /EC+2PC+3DEC	520	414	410	270
5	1M-LiPF <sub>6</sub> /EC+3PC+4DEC	522	411	407	270
6	1M-LiPF <sub>6</sub> /EC+4PC+5DEC	520	410	407	240
7	1M-LiPF <sub>6</sub> /EC+5PC+6DEC	524	400	395	230
8	1M-LiPF <sub>6</sub> /EC+6PC+7DEC	525	374	365	198

【0045】上記の非水電解液の溶媒は、高誘電率溶媒としてECおよびPCと、低粘度溶媒としてのDECを1:1にした場合であり、ECおよびPCの体積比を種々に変化した。

【0046】上記の表に示されるように、ECとPCの体積比が2:1から1:5である場合、室温での容量も大きく、かつ-10℃での放電容量も200mAhを超える容量を得ることができる。

【0047】しかしながら、No. 8の非水電解液では、第1サイクルの初期放電容量が小さいことから、初\*

\* 期充放電効率が低いと思われる。

【0048】また、高誘電率溶媒と低粘度溶媒との比率の最適化を図るため、上記実施例と同様に電池を作製し、高誘電率溶媒と低粘度溶媒との比率を変えることによる初期放電容量D1の依存性を調べた。

【0049】ECとPCの比率に関しては、2:1、1:1、1:5の場合について実験を行った。表6にこれらの結果を示す。

【0050】

【表6】

高誘電率溶媒の体積比率 (%)	放電容量 D1 (mAh)		
	EC:PC=2:1	EC:PC=1:1	EC:PC=1:5
10	330	300	323
15	379	367	360
20	402	400	400
30	410	411	402
40	414	414	410
50	412	420	407
60	410	417	412
70	408	407	408
80	402	405	402
85	376	386	372
90	340	345	330

【0051】表6から明らかなように、ECとPCの体積比率にはほとんど関係なく、ECおよびPCの高誘電率溶媒の体積比率が20から80体積%である場合は室温における初期放電容量が400mAh以上あることが確認された。

【0052】なお、本実施例では低粘度溶媒としてDECを例にとったが、DECに限らず他の低粘度溶媒（ジメトキシエタン、テトロヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等）に対しても同様な傾向であった。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料を負極3に用い、リチウムと遷移金属との複合酸化物を正極6に用い、有機溶媒に電解質を溶解した非水電解液を用いたリチウム二次電池1において、前記負極を構成する炭素材料として、c軸方向の結晶子の大きさLc(112)が200オングストローム以上である第1の黒鉛と、c軸方向の結晶子の大きさLc(112)が150オングストローム以下である第2の黒鉛とを組み合わせて用いて構成したので、負極3に黒鉛を用いた場合でも、常温の

BEST AVAILABLE COPY

(7)

特開平11-25974

12

11

みならず低温においても大きな放電容量が得られ、かつ  
高い電流密度での充放電を可能とするリチウム二次電池  
1を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池の一実施形態を\*

\*示す半断面図である。

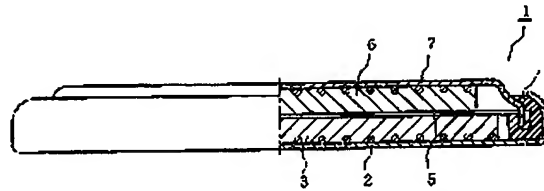
【符号の説明】

1……リチウム二次電池

3……負極

6……正極

【図1】



BEST AVAILABLE COPY